https://doi.org/10.12442/j.issn.1002-185X.20240051

W含量对Ti-W复合材料的微观结构及力学性能的影响

朱 可1.2,黄 金1.2,肖 勇1.2,张 建1.2,罗国强1.2,沈 强1.2

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术全国重点实验室,湖北 武汉 430070)

(2. 武汉理工大学 湖北省先进复合材料技术创新中心,湖北 武汉 430070)

摘 要:采用放电等离子烧结技术制备不同W添加量的Ti-W复合材料,并对其物相组成、显微形貌、力学性能以及断口形 貌进行了研究。结果表明:W元素可以细化复合粉体颗粒尺寸,促进界面结合。添加5at%W的Ti-W复合材料的致密度由纯 Ti的92.33%提升至98.49%,硬度由HV_{0.5}315提升至HV_{0.5}740。Ti-W复合材料的抗压强度也得到显著提升,其中添加25at%W的Ti-25W的抗压屈服强度高达2267 MPa。当W含量小于20at%时,片层状α/β-Ti相与沉淀析出的纳米马氏体起主要强化 作用; 当W含量为25at%时,未固溶的W颗粒与富W相固溶体起到了颗粒强化与固溶强化作用。

关键词: 钛基复合材料; W含量; 放电等离子烧结; 力学性能

中图法分类号: TB331 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2025)06-1574-07

1 引言

钛基复合材料作为性能优异的结构材料,因其强度 高、耐腐蚀性好以及良好的热稳定性而广泛应用于航空 航天、汽车、生物医学等领域^[1-3]。钛基复合材料按照增 强相的分布可以分为连续纤维增强钛基复合材料 (CRTMCs)与非连续增强钛基复合材料(DRTMCs),其 中非连续增强钛基复合材料因其性能提升显著,工艺简 单且成本低廉的特点逐渐成为研究热点^[4-6]。实现复合 材料增强的关键在于基体与增强相之间的应力传递,其 取决于基体与增强相之间的强界面结合^[7-8]。晶界工程 (GBE)被广泛应用于金属、陶瓷以及复合材料等,通过改 善晶界相关性质实现材料性能的提高^[9-11]。对于化学活 性较高的钛而言,引入界面反应的同时往往伴随着脆性 金属间化合物的生成,界面处脆性相的生成对复合材料 的力学性能具有致命危害^[12]。

固溶键合因其不存在脆性化合物被证明是复合材料 基体与增强相之间较为理想的界面键合方式^[13]。Ti在高 温时会发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变, β -Ti稳定剂如Zr、Mo、Ta、W等元 素在高温时通常会置换Ti原子形成置换固溶体,冷却至 室温后依然保持稳定的 β -Ti相,且由于其在 α -Ti中固溶 度极低而不会形成金属间化合物^[14]。W元素因其超高的 强度与硬度被视为钛基复合材料的有效增强相^[15-16]。 Ren等^[4]通过热压烧结制备了20wt%W颗粒增强钛基复 合材料,其抗压强度超过TC4合金,但W-Ti互扩散区存 在大量的Kirkendall孔洞,在变形过程中这些孔洞是裂纹 优先成核位置,使得样品力学性能降低。Zhao等^[17]研究 了温度对于Kirkendall效应的影响,发现放电等离子烧结 (SPS)技术由于其升温速率快,通过在粉体界面间的微 弧放电产生局部高温,在净化粉体表面的同时完成快速 互扩散,有效避免了Kirkendall效应,从而将界面高质量 结合^[18]。

本研究采用 SPS 技术制备了 Ti-W 复合材料,并通过 控制 W 添加量获得了不同晶界构成的 Ti-W 复合材料, 系统研究了不同的物相组成以及显微结构对于复合材料 力学性能的影响。

2 实验

采用的Ti粉和W粉形貌和粒径(D)分布如图1所示,将钛粉(纯度≥99.95%)、钨粉(纯度≥99.95%)、钨粉(纯度≥99.95%)装入聚四氟乙烯球磨罐内,采用行星球磨机进行湿法球磨,球磨转速为200r/min,球料质量比为10:1,单次球磨时间为30min,每次球磨间隔为10min,以降低球磨过程产生的温度,球磨总时间为10h,球磨过程采用无水乙醇作为过程控制剂,球磨结束后将粉末与无水乙醇的混合物置于真空干燥箱,以60℃的温度干燥24h,得到Ti/W复合粉体,钨的添加量分别为5at%、15at%、25at%,分别标记为Ti-5W、Ti-15W和Ti-25W。采用LECOONH836氧氮氢分析仪对球磨后粉末的氧含量进行测试。将制备好的Ti/W复合粉体放入内径为20mm的石墨模具中,并在模具内部放置石墨箔以帮助润滑和取出烧结后的样品。将

收稿日期:2024-06-26

基金项目:国家自然科学基金(52171045);安徽高校协同创新项目(GXXT-2023-028)

作者简介:朱 可,男,1999年生,硕士生,武汉理工大学材料复合新技术全国重点实验室,湖北 武汉 430070, E-mail: 317139@whut.edu.cn





复合粉体在10 MPa单轴压力下预压实10 min,然后通过 SPS-3T-3-MN放电等离子烧结系统进行真空烧结,烧结 温度为1400 ℃,加热速率为100 ℃/min,外加载荷为 40 MPa,烧结时间为10 min,随后炉冷至室温。

采用 240#~2000#SiC 砂纸对样品表面进行研磨,并 用胶体二氧化硅悬浮液(0.05 µm)与浓度为30vol%的过 氧化氢混合液进行抛光,腐蚀剂采用Kroll试剂(2vol% HF,4vol% HNO,水溶液)。采用阿基米德排水法对烧结 样品的实际密度进行测定,每组样品测试3次,通过混合 法则计算复合材料的理论密度,将实际密度除以理论密 度得到复合材料的相对密度。采用 FEI Quanta 250 FEG 场发射扫描电镜进行显微结构观察。采用 FEI TALOS F200X透射电镜对复合材料的微观结构进行了表征,利 用能谱仪(EDS)分析了其微观结构成分的化学分布,利 用选区电子衍射(SAED)和高分辨率透射电镜 (HRTEM)进一步研究了增强相的微观特征。采用扫描 速率为4°/min的Empyrean X射线衍射仪和Cu-Kα辐射 测定Ti-W复合材料的相组成。使用Wilson Tukon 1202 显微硬度计测试了复合材料的维氏硬度,每个样品选取 5个区域进行测量。将Ti-W复合材料采用线切割加工为 直径2mm、高度4mm的圆柱形试样,在INSTRON 5966 机器上进行室温压缩试验。记录了材料的屈服强度 (σ_v) 、极限抗压强度 (σ_{UCS}) 和断裂伸长率 (ε_f) 等压缩性能。 采用 Image pro plus 图像分析软件对粉末的粒径以及烧 结样品的晶粒尺寸进行了测量统计。

3 结果与分析

3.1 球磨后Ti/W复合粉体的形貌及成分

图2为Ti/W复合粉体粉末SEM形貌与粒径统计图。 当W添加量为5at%时,复合粉体的形貌主要为圆片状, 粒径相较于原始粉体显著增加,由于行星球磨较高的转 速导致磨球与粉末发生高速碰撞,粉末之间发生冷焊并 被压平。随着W含量的升高,圆片状复合粉体显著减 少,同时粒径由68.24 µm降低至13.86 µm,说明W元素 可以细化复合粉体颗粒尺寸,促进界面结合。这是由于 W的硬度远高于Ti,在球磨过程将冷焊结合的圆片状Ti 进行切割,导致复合粉体的粒径显著减小。表1给出了 球磨后粉体的O元素含量测试结果。Ti-5W复合粉体中 的O含量最高,达到了0.396wt%,随着W添加量的增加, O含量逐渐减少,由于Ti粉的活性极高,在空气中会与O 发生反应在粉体表面生成一层致密的氧化膜,因此球磨 后粉体中的O含量与W的含量呈负相关性。

3.2 Ti/W复合材料的物相组成

图 3 为 Ti-W 复合粉体经 SPS 技术烧结后样品的 XRD 图谱。可以发现纯Ti样品中仅检测到 α -Ti的衍射 峰,添加了 5at%的W之后,样品中出现 β -Ti的衍射峰,Ti 在高温时会发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变,W与Ti在高温时形成了无限 互溶的 β -Ti固溶体,在随后的冷却过程中抑制 $\beta \rightarrow \alpha$ 的转 变,从而保留一部分室温稳定的 β -Ti相,当W添加量为 15at%时,复合材料主要由 β -Ti组成。随着W添加量继 续升高,样品中再次出现 α -Ti的衍射峰。



图2 球磨后不同W含量粉末的SEM照片与粒径分布

Fig.2 SEM images (a-c) and particle size distributions (d-f) of powders with different W contents after ball milling: (a, d) Ti-5W, (b, e) Ti-15W, and (c, f) Ti-25W

表1 不同W含量复合粉体球磨后的O元素含量 Table 1 O content of composite powders with different W contents after ball milling (wt%)





3.3 Ti-W复合材料的微观组织

图4为Ti-W复合材料BSE-SEM图。可以发现纯Ti 样品中存在明显的气孔,对比图1中原始粉体的粒径大 小可以发现晶粒显著长大。由于SPS升温速率较快,导 致Ti粉在烧结过程中通过颗粒间相互传质迅速长大连 接形成烧结颈部,无法及时排出压坯内部的气体。 Ti-5W样品由α晶界包围的β-Ti晶粒组成,晶粒大小较为 均匀,平均晶粒尺寸约为58μm,晶界清晰,在晶界周围 存在大量片层状α/β组织。可以发现烧结前的粉体尺寸 与烧结后的晶粒大小变化较小,说明W的添加在SPS烧 结过程中起到了有效抑制晶粒长大的作用。对于α相的 形核生长而言,其沿平面生长的速率远高于垂直生长^[19], 同时SPS的炉冷速率较快,更加有利于形成交替分布的 α/β片层状组织。图5展示了该区域的元素分布,表2为 标注点的成分,可以看出β-Ti中固溶了约19.75at%的W 元素,而α-Ti中几乎不存在W元素,也说明W元素对于 保留室温稳定的β-Ti相起到了有效作用。

图 6 展示了 Ti-5W 样品的晶粒中心区域形貌,观察 到厚度约为20 nm 的针状马氏体相析出,在 SPS 较高的 炉冷速率与β-Ti稳定剂W元素的协同作用下,冷却过程 中β-Ti直接转变为纳米针状马氏体,并嵌入在β-Ti基体 中,马氏体的尺寸取决于冷却速率^[20]。对于 Ti-15W 样 品,发现了少量未完全固溶的W颗粒,并且无法观测到 清晰的α晶界,晶界处由极细的枝晶状α/β-Ti相组成,如 图4c中的放大图所示,由于 SPS 技术在烧结过程中通过 粉体表面放电产生局部高温,导致晶界处生成的W-Ti固 溶体熔化,降温过程中高熔点的β-Ti先形成枝晶,低熔点 的α-Ti填充枝晶间隙^[21]。随着W添加量增加至25at%, 样品中发现部分未固溶的α-Ti相与富W相固溶体,与 XRD 检测结果一致。可以发现,未固溶的α-Ti相主要位 于晶界处,由偏析组织包裹而成。根据 Wang等^[14]对于 Ti-W体系高温下互扩散系数的计算结果,随着W浓度的



图4 不同W添加量下烧结态Ti-W复合材料的显微组织

Fig.4 Microstructures of sintered Ti-W composites with different W contents: (a) pure Ti, (b) Ti-5W, (c) Ti-15W, and (d) Ti-25W



图 5 Ti-5W 样品中片层状组织的 HAADF-STEM 图和元素分布图 Fig.5 HAADF-STEM image (a) and EDS mappings (b-c) of laminar structure in Ti-5W composite

表2 图5中不同选定区域的EDS分析结果										
Table 2	EDS analysis	results	of	points	1	and	2	marked	in	Fig. 5
	(at%)									

Point	W	Ti
1	0.01	99.90
2	19.75	80.25

上升,Ti-W体系互扩散系数降低,导致样品在高温时生成一部分富W相固溶体,在随后的降温过程中,高熔点的富W相固溶体先一步保留,其消耗了大量的W元素,导致剩下的W-Ti固溶体中W元素浓度不足以保留稳定的β-Ti固溶体,从而形成一部分α-Ti相。表3给出了烧结样品的相对密度,纯Ti样品的相对密度仅有92.33%,添加了5at%W的复合材料相对密度提高至98.49%,W元素的引入抑制了Ti粉在烧结过程中的快速长大,及时将气体排出压坯,有效提高了烧结致密度。对于W含量较高的样品,其相对密度并未继续提高,而是出现小幅下

降,由图4c的局部放大图可以发现未固溶的W颗粒周围 存在少量闭气孔,在烧结过程中远离W颗粒的Ti基体迅 速长大,而W颗粒附近烧结传质过程缓慢,在气体排出 之前长大的Ti基体已将其完全包裹,因此W含量过高反 而会导致相对密度下降。

3.4 Ti-W复合材料的力学性能

图7为Ti-W复合材料的维氏硬度。可以发现W的添加显著提高了样品的硬度,其中Ti-5W样品的硬度最高,达到了HV_{0.5}740,相较于纯Ti样品(HV_{0.5}315)提高了135%。根据Hu等^[22]对于硬度与晶粒尺寸关系的研究可知,由于Hall-Petch效应,金属的硬度随晶粒尺寸的减小而增加。由于Ti-5W样品中沉淀析出了宽度在20~60 nm之间的针状马氏体 α '相与 α -Ti相,相比于平均晶粒尺寸约为58 µm的 β -Ti基体,纳米尺寸的马氏体与片层状 α/β 相具有极高的硬度。随着W添加量的增加,W元素起到较强的 β 相稳定作用,抑制冷却过程中的 β → α/α '的转变,



图6 Ti-5W样品中纳米析出相的TEM分析

Fig.6 TEM analyses of Ti-5W composites: (a) α' martensite and (b) HRTEM image of the selected area in Fig.6a

表3 不同W含量烧结样品的相对密度

Table 3 Relative density of sintered samples with different W





从而导致样品在室温时保持硬度较低的粗β-Ti 晶粒。同时具有纳米结构的析出强化相可以使得晶格的位错密度增加,具有较高的形变阻力,从而有效提高样品硬度^[23]。 相对于纯Ti样品,W元素的添加可以引入W-Ti固溶体与 针状马氏体提高复合材料硬度,主要强化机制为固溶强 化与沉淀强化。

图 8 为复合材料的室温压缩工程应力-应变曲线。纯 Ti样品的屈服强度为758 MPa,极限抗压强度为1367 MPa, 塑性应变为34.7%。Ti-5W样品的屈服强度为1900 MPa, 相较于纯Ti样品提升150%,塑性应变降低至10.0%。如 图 9 所示,纯Ti样品断面观察到明显的韧窝,表明为韧性 断裂。Ti-5W样品中观察到河流状花样与细小的韧窝, 断裂模式为脆性断裂,裂纹主要沿α晶界扩展,同时在α 晶界的周围发现α/β片层状组织(图9f₁),当裂纹通过该 种组织时,较软的α相与较硬的β相协同作用会在晶界处 产生背应力与正向应力,进而引发异质变形诱导强





化[24-25]。同时,如图6所示晶粒内部的针状马氏体也对 位错起到钉扎作用,限制位错在晶粒内的滑移从而起到 马氏体强化作用,大幅提高样品的强度。随着W添加量 的升高,样品强度小幅提高,塑性应变提高至12.3%,对 于Ti-15W样品,压缩断面仅发现河流状解理花样,并未 观察到韧窝,断裂模式为穿晶断裂,根据原始显微结构可 知样品晶界由枝晶状的偏析组织修饰而成,通过裂纹扩 展路径可知该种组织起到了有效强化作用,从而避免裂 纹沿晶界扩展,进而使得β-Ti基体起到增强作用。并通 过断面发现Ti-25W样品裂纹沿β-Ti基体内部扩展,当裂 纹尖端遇到较硬的W颗粒时会产生位错堆积,在裂纹前 端产生附加的应变场,从而导致裂纹产生偏转绕过W颗 粒继续进行^[26]。对于Ti-25W样品,屈服强度提高至 2267 MPa,相较于纯Ti样品屈服强度提高了200%。可 以发现,完全固溶的Ti-W固溶体与颗粒增强Ti-W复合 材料均会大幅提高样品的屈服强度。对于Ti-5W样品而 言,其内部形成的片层状结构与针状马氏体为主要增强 相;当W添加量为15at%时,由于样品中硬而脆的针状马 氏体含量减少,导致延展性小幅提高, β -Ti含量的增加弥 补了马氏体含量减少而带来的强度下降;当W添加量为 25at%时,样品内部富W相固溶体的出现与大量偏析组



图9 Ti-W复合材料的压缩断口形貌

Fig.9 Fracture surfaces and cross-section microstructures of Ti-W composites after compress test: (a, e) pure Ti, (b, f) Ti-5W, (c, g) Ti-15W, (d, h) Ti-25W, and (f₁, g₁) partial enlargement of the BSE-SEM images of Fig.9f and Fig.9c

织形成的晶界均对样品起到了显著的增强作用。由粉体的O含量测试结果(表1)可知,Ti-5W复合粉体中的O含量为0.396wt%,超过了O含量对于TC4合金的影响阈值 0.33wt%^[27]。烧结过程中粉体表面的氧化层可以固溶在 a/a'-Ti的晶格间隙中形成Ti-O固溶体,对样品起固溶强 化作用,从而提高材料的强度。对于Ti-15W及Ti-25W 样品,其O含量较低,并且W添加量的升高会抑制冷却 过程中β→a/a'-Ti的转变,由图4可以看出样品主要由 β-Ti以及W颗粒组成,因此可以认为O元素对于W含量 较高的Ti-W复合材料力学性能影响较小。

4 结论

1)通过行星球磨与放电等离子烧结技术可以得到均 匀致密的Ti-W复合材料,通过改变W元素含量可以构 建不同物相组成的晶界,随着W添加量的增加,晶界由 α-Ti逐渐转变为枝晶状α/β-Ti组成的偏析组织。

2)W元素的添加对于纯Ti基体具有显著的强化作用,添加5at%W的Ti-W复合材料硬度相比纯Ti基体提升了135%;完全固溶的Ti-5W合金与未完全固溶的Ti-25W复合材料抗压屈服强度相较纯Ti样品分别提高了150%与200%。

3)片层状 α/β 相与针状马氏体相的析出可以通过改 变裂纹扩展路径提升复合材料的强度,未固溶的W元素 可作为颗粒增强相的引入提高样品强度。

参考文献 References

- [1] Chen T, Yao Y G, Cai W S et al. International Journal of Plasticity[J], 2023, 169: 103723
- [2] Wang Zhenbo, Liu Pei, Wang Aiqin et al. Materials

Characterization[J], 2023, 203: 113141

- [3] Ma Tengfei(马腾飞), Wang Yupeng(王玉鹏), Rong Guangfei(荣 光飞) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料 与工程)[J], 2023, 52(5): 1877
- [4] Ren Yu, Chen Pengwan, Li Zheng et al. Journal of Materials Research and Technology[J], 2021, 15: 984
- [5] Carvajal A H R, Gil A A Z, Castaño G J G et al. Ceramics International[J], 2023, 49(11): 17405
- [6] Huang Lujun, An Qi, Geng Lin et al. Advanced Materials[J], 2020, 33: 2000688
- [7] Göken Mathias, Höppel Heinz Werner. Advanced Materials[J], 2011, 23(22–23): 2663
- [8] He C, Zhao N, Shi C et al. Advanced Materials[J], 2007, 19(8): 1128
- [9] Godbole K, Das C R, Albert S K et al. Materials Letters[J], 2020, 264: 127321
- [10] Zhang Jian, Ma Shuai, Zhu Jiawen et al. Metals and Materials International[J], 2019, 25: 416
- [11] Liu Ruxia, Zhao Wei, Tian Ye et al. Journal of Materials Research and Technology[J], 2024, 28: 4639
- [12] Zhang Fan, Zeng Weidong, Zhang Penghui et al. Journal of Materials Science & Technology[J], 2024, 174: 249
- [13] Chen Hao, Gui Zhenzhen, Wang Xinyun et al. Journal of the American Ceramic Society[J], 2021, 105: 67
- [14] Wang Kaihua, Liu Xingwei, Liu Tianyu et al. Journal of Materials Research and Technology[J], 2023, 25: 1684
- [15] Frary M, Abkowitz S, Abkowitz S M et al. Materials Science and Engineering A[J], 2003, 344(1–2): 103
- [16] Choe H, Abkowitz S M, Abkowitz S et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2005, 390(1–2): 62
- [17] Zhao Xing, Duan Liuyang, Wang Yiguang. Journal of the

European Ceramic Society[J], 2019, 39(5): 1757

- [18] Liu Ruifeng(刘瑞峰), Xian Yunchang(仙运昌), Zhao Rui(赵瑞) et al. Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)[J], 2023, 37(8): 581
- [19] Bolzoni L, Paul M, Yang F. Journal of Materials Research and Technology[J], 2022, 21: 3828
- [20] Zhang Chongle, Bao Xiangyun, Hao Mengyuan et al. Nature Communications[J], 2022, 13: 5966
- [21] Dai Weili(代卫丽), Liang Shuhua(梁淑华), Luo Yatao(罗亚涛) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 2888
- [22] Hu J, Shi Y N, Sauvage X et al. Science[J], 2017, 355(6331): 1292

- [23] Cao Yuankui, Li Na, Luo Yaofeng et al. Materials Science and Engineering A[J], 2022, 840: 142878
- [24] Zhu Yuntian, Wu Xiaolei. Progress in Materials Science[J], 2023, 131: 101019
- [25] Li Xiaobing(李小兵), Shu Lei(舒磊), Qian Kun(潜坤) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(5): 1851
- [26] Hao Yanjun, Liu Jinxu, Li Jianchong et al. Materials & Design[J], 2015, 65: 94
- [27] Pan Yu, Yang Yucheng, Zhou Qingjun et al. Acta Materialia[J], 2024, 263: 119485

Effects of W Content on Microstructure and Mechanical Properties of Ti-W Composites

Zhu Ke^{1,2}, Huang Jin^{1,2}, Xiao Yong^{1,2}, Zhang Jian^{1,2}, Luo Guoqiang^{1,2}, Shen Qiang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(2. Hubei Technology Innovation Center for Advanced Composites, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Ti-W composites with different W additions were prepared by spark plasma sintering technique and their phase composition, microscopic morphology, mechanical property, and fracture morphology were investigated. The results show that W element can refine the particle size of composite powder and promote the interfacial bonding. The relative density of Ti-W composite with 5at% W addition content increases from 92.33% (pure Ti) to 98.49%, the microhardness increases from $HV_{0.5}$ 315 to $HV_{0.5}$ 740. The compressive strength of Ti-W composites is also significantly improved, and the compressive yield strength of Ti-W composite with 25at% W addition content (Ti-25W) is as high as 2267 MPa. When the W content is lower than 20at%, the lamellar α/β -Ti phase and precipitated nano-martensite play a major role in strengthening; when the W content is 25at%, the unsolidified W particles and W-rich solid solution play a role in particle strengthening and solid solution strengthening.

Key words: titanium matrix composite; W content; spark plasma sintering; mechanical property

Corresponding author: Zhang Jian, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China, E-mail: zhangjian178@whut.edu.cn